

ELIMINATING PROCESS BY SUPERCRITICAL EXTRACTION FOR ODOR OF NATURAL RUBBER LATEX, ODOR OF CURING AGENT AND ALLERGENIC PROTEIN

Publication number: JP2002069102

Publication date: 2002-03-08

Inventor: AKAHA TATSUO; KOBAYASHI KATSUYOSHI;
SHINOKI TATSUYA; NISHIHIRA RYOKO

Applicant: JEX INC

Classification:

- international: B01D11/00; C08C1/04; B01D11/00; C08C1/00; (IPC1-7): C08C1/04; B01D11/00

- european:

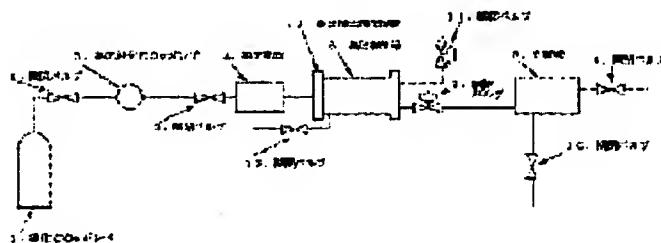
Application number: JP20000265524 20000901

Priority number(s): JP20000265524 20000901

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002069102

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for eliminating an allergen which develops latex allergy and exists within protein contained in latex. **SOLUTION:** The cases of immediate type allergy capable of developing dyspnea or anaphylaxis to the people of using products from natural rubber latex (gloves and a catheter) are reported increasingly, including cases of death. The allergenic protein and odorous substance contained in latex are eliminated by extraction with carbon dioxide supercritical fluid.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-69102

(P2002-69102A)

(43) 公開日 平成14年3月8日(2002.3.8)

(51) Int. C1.⁷

C 0 8 C 1/04
B 0 1 D 11/00

識別記号

F I
C 0 8 C 1/04
B 0 1 D 11/00

テマコード(参考)
4D056

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L

(全7頁)

(21) 出願番号 特願2000-265524(P2000-265524)

(22) 出願日 平成12年9月1日(2000.9.1)

(71) 出願人 000107284
ジェクス株式会社
大阪府大阪市中央区糸屋町2丁目4番6号
(72) 発明者 赤羽 達夫
大阪市中央区糸屋町2丁目4番6号 ジェクス株式会社内
(72) 発明者 小林 勝義
大阪市中央区糸屋町2丁目4番6号 ジェクス株式会社内
(72) 発明者 志野木 達也
大阪市中央区糸屋町2丁目4番6号 ジェクス株式会社内

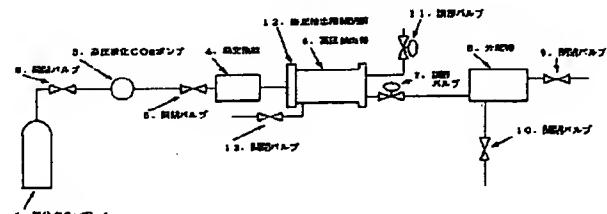
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】天然ゴムラテックス臭、加硫剤臭、アレルギー蛋白超臨界抽出除去方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】天然ゴムラテックス製品(手袋やカテーテル)を使用している人に、呼吸困難やアナフィラキシーに陥る即時型アレルギーの症例が増加しており、死亡事故も発生している。ラテックスアレルギーの原因物質が、ラテックス中に含まれる蛋白質にある。その除去方法を提供する。

【解決手段】ラテックス中のアレルギー蛋白や臭物質を、二酸化炭素超臨界流体で抽出除去するものである。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然ゴムラテックス製品を、二酸化炭素臨界超過条件下にさらし、12～18分間抽出処理後、30分間以上の減圧時間を経て、大気圧還元する臭、アレルギー蛋白抽出除去方法。

【請求項2】 二酸化炭素の設定臨界超過条件下に、天然ゴムラテックス原料を圧入して、4～6分間抽出処理後、約20分間以上の減圧時間を経て大気圧還元する臭、アレルギー蛋白抽出除去方法。

【請求項3】 請求項1、2において、12～18分間臨界超過条件をほぼ一定にして、1次抽出処理後、5～10分間、新たに臨界超過条件をほぼ一定にして2次抽出処理後、2分の1減圧処理時間を大気圧還元総時間の約10分の1以下に設定したことを特徴とする臭、アレルギー蛋白抽出除去方法。

【請求項4】 天然ゴムラテックス製品と酵素KP-3939や各種蛋白質分解酵素、界面活性剤、エタノールおよび／または、水の混合液剤で、蛋白分解処理を行つた後に、請求項1の臭、アレルギー蛋白抽出除去方法。

【請求項5】 天然ゴムラテックス原料と酵素KP-3939や各種蛋白質分解酵素、界面活性剤、エタノールおよび／または、水の混合液剤で、蛋白分解処理を行つた後に、請求項2の臭、アレルギー蛋白抽出除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 天然ゴム類の脱臭、加硫処理剤臭、アレルギー蛋白質等の抽出除去に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 日本ゴム協会誌第71巻第12号(1998)に天然ゴムに関する研究が発表されているし、医事報の「アレルギーの臨床」19(9)1999にはラテックスアレルギーの現状が報告されている。天然ゴムラテックス製品の脱アレルギー蛋白技術の確立が切望されている。天然ゴムラテックスは、ゴム樹から採取された白色樹液にアンモニア添加後、加硫処理して製造される。ラテックス含有製品としては、ゴム輪、風船、おしゃぶり、手袋、コンドーム、カテーテル、接着剤、弾力テープなどが挙げられ、工業用品から医療・家庭用品まで幅広く用いられている。この天然ゴムラテックスは主成分のゴム炭化水素のほかに、蛋白質、脂質、炭水化物のような非ゴム成分をもふくんでいると言われている。近年、天然ゴムラテックス製品(手袋やカテーテル)を使用している人に、呼吸困難や、アナフィラキシーに陥る即時型アレルギーの症例が報告されるようになり、死亡事故も発生している現状にあると報告している。ラテックスアレルギーの原因物質が、ラテックス中に含まれるアレルギー蛋白質にあることが確認同定されている。天然ゴムラテックスから蛋白質等を除去し、低アレルギー性の高純度な、脱蛋白天然ゴムラテックスの素材開発

10

2

には、すでに成功していると言われているが、高純度天然ゴムラテックスには約200種の蛋白質が含まれていて、水溶性蛋白質の状態で、ゴムの粒子に付着したり、ゴム体の中にも含有されている。現在蛋白質の除去手法としては、次の方法があげられる。

①アルカリ処理法

②蛋白質分解酵素の利用

③蛋白質分解酵素に界面活性剤を併用洗浄することにより、ラテックス中に含まれる蛋白質を分解除去する、等が挙げられている。

上記のラテックス中の蛋白質分解除去方法に於いては、それぞれ効果が認められている。これ等は水溶性溶剤を使った脱蛋白処理であるために、袋状のラテックス製品、例えば手袋やコンドーム等の水洗処理後の残水除去、および乾燥工程の困難さがアレルギー蛋白の除去の障害要因となっている。現状では、手袋やコンドームを製造する加工工程で使用された洗浄水を除去した後の湿気除去や、実使用性向上のために、製品にパウダーが散布され、ゴム相互の付着防止や、滑り性向上が図られていることは周知となっている。このパウダーに暴露されて、ラテックスアレルギー患者が増加していると言われている。近年になって、日本国内に於いても、数多くの呼吸困難やアナフィラキシーに陥る即時型アレルギーの症例が数多く報告されるようになってきた。ゴム製品からアレルギー蛋白が充分に低減除去されていないことがうかがわれる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 天然ゴムラテックス製品は、ゴムの樹から採取される白色樹液を精製した後、

30

加硫処理して製造されるが、このラテックス製品に含まれる可溶性蛋白に、繰り返し暴露されることにより生じる即時型アレルギー、即ち『ラテックスアレルギー』患者が急増しつつあることが、医事報「アレルギーの臨床」19(9)1999などに報告されている。ラテックス含有製品としては、ゴム輪、風船、おしゃぶり、コンドーム、接着剤、弾力テープなどが挙げられている。天然ゴムラテックスに含まれる蛋白質は約200種あり、水溶性蛋白質としてゴムに付着したり、或いはゴム粒子に結合した状態で存在していると言われている。ラ

40

テックスアレルギー発症の予防は、ラテックス製品への接触を避けることや、含有されるゴム蛋白量を減らすことであり、医療従事者であれば非ラテックス性手袋、またはパウダーフリーの低蛋白手袋を使用することが、予防に繋がることは論を待たない。また、パウダーフリーの低蛋白手袋使用は、ラテックスアレルギー蛋白抗原の暴露を減らし、空気中のラテックスを吸着したパウダーの浮遊も減らすことができる。一方、医療においては、天然ゴムラテックス手袋は医療従事者や患者への種々の感染を防ぐうえで重要な医療用具で、ラテックス製手袋は、そのフィット感や強度のうえで非常に使いやす

50

い素材であり、使い良さは関係者に浸透している。さらに天然ゴムラテックス製品では、加硫剤が加えられて製造されるが、臭いが実用時に悪臭として嫌われることも少なくない。この加硫剤に起因する悪臭を減量、無臭化した製品の供給も期待されているところである。天然ゴムラテックス製品や、天然ゴムラテックス原料には、ラテックスアレルギー物質や臭い物質が含有されている。天然ゴム中からアレルギー源や、臭源の蛋白質を除去しても基本的物性に変化が起こらない方法で、アレルギー蛋白や、臭い蛋白を低減したり、除去したりすることが必要である。

【0004】

【課題を解決するための手段】ラテックスアレルギーは、ラテックスに含有されるアレルギー蛋白質に起因することが確認され同定されている。アレルギーの原因物質であるアレルギー蛋白を抽出除去する方法は、種々提案されているが、本発明によれば、アレルギー蛋白が水溶性であることから、溶解性の高い超臨界流体が目的蛋白を有効に抽出除去し、ラテックスゴム製品やラテックスゴム原料から、ノアレルギー蛋白を抽出除去し、アレルギー物質の低減化を図ることができ。さらに、超臨界流体中にエタノールを加えると溶解性が高まり、目的物質の抽出効果を高める。

①. 天然ラテックス中に含まれている蛋白質は約200種類あると言われている。これ等の蛋白質の中でアレルゲンとして作用するアレルギー蛋白は同定されている。従来のゴム製品には製品中や製品周辺に水溶性蛋白アレルギー物質が、一部は遊離状態で、またはラテックス内にとり込まれた状態で存在しているから、これ等のアレルギー物質を二酸化炭素臨界超過条件下で、下記の各項の超臨界流体の特性を生かして抽出除去することができる。

(7) 温度ならびに圧力を操作変数として、密度が制御できるため、密度の関数で表される多くの溶媒特性が得られるから、抽出目的蛋白質に最適な圧力、温度を設定して、目的物質を分離抽出除去する。

(1) 低粘性で、かつ、高拡散性から固体材料への浸透性に優れており、高い物質移動速度が期待できるから、ゴム体に付着している抽出目的蛋白は勿論、ゴム体内部に含有されているアレルギー蛋白が、適正圧力及び温度のもとで、分離抽出除去できる。

(2) 動粘度が気液に比較して小さく、自然対流が極めておこりやすいので、物質および熱移動に関して、液体溶媒よりかなり有効に作用させることができる。などの超臨界流体の性質を利用して、ラテックスに付着しているアレルギー物質や臭物質を抽出除去し、更に固体中に含有されているアレルギー物質や臭物質を溶解分離抽出した後に、二酸化炭素超臨界流体を減圧して大気圧に戻すことにより目的物質を抽出除去することができるばかりでなく乾燥もできる。ゴム体を微

視的に考察すれば、加硫剤の作用により、ゴム高分子が分子鎖の架橋点で結合して網状構造を構成して、ゴム性が確保されるものであるが、この網状構造間に浸透性の高い溶剤は自由に浸透して、溶解・溶出の目的物とガス運動の作用によってゴム体外に溶出される。溶出目的物質の分子量が大きい場合は、ゴムの網状構造間隙を通ってゴム体外に、溶解目的物質が移動するためには、或る時間が必要となるから抽出除去時間として必要時間が設定される。網状構造体内に侵入した溶媒は溶出除去する目的物質を溶解するが、環境圧力が急に減圧されると、ボイルの法則に従ってゴム体内で急膨張して、ゴム体内に気泡を形成することになる。除々に減圧すれば気泡室内の溶媒や溶出目的物質は時間の経過と共にゴム体外へ移動して溶出される。急激な変圧はゴム体内の網状構造を破壊して気泡室が形成されたり、気泡室の破壊消失が起こりうる。ゴム原料の場合は網状構造が形成されていないから、環境圧力が急激に低下しても気泡室が形成保持されることなく、目的物質の溶解抽出が進行する。従来の臭物質やアレルギー物質の除去においては、水洗浄が行われていたものだが、ゴム製品、特に袋状のコンドームや手袋などでは乾燥性が悪く、洗浄後の乾燥が不完全で、パウダーの散布でゴム相互の付着を防止していた。本方法によれば、即ち大気圧減圧処理終了と同時に製品乾燥が完了するので乾燥工程の簡易化が図られ目的物質の残留防止が図られる。

②. 天然ゴムラテックスアレルギー蛋白の分解処理には、酵素KP-3939が効果的であることは『高純度天然ゴムに関する研究』(日本ゴム協会誌/第71巻第12号1998)に詳細報告されている。上記のアレルギー分解処理後に、自然対流が極めて起こりやすい超臨界流体中で効果的な抽出を行い、アレルギー物質や臭物質を抽出除去する。

③. 低粘性、高拡散性や自然対流性の優れた超臨界流体中にラテックス原料と共に酵素KP-3939や他の蛋白分解酵素、界面活性剤、エタノールおよび/または、水を圧入して、酵素分解を進行させてからアレルギー蛋白や、臭物質を抽出除去する。

【0005】

【作用】①. 天然ゴムラテックス製品は、多孔質的弹性体物質であり、低粘性、高拡散性の超臨界流体を、適正な設定臨界条件下において、ゴム製品中に浸透作用させ、第1目的物質を抽出除去することができる。

②. ①項の抽出終了後、新たな設定臨界条件下で、第2目的物質を抽出除去する、このように臨界超過条件を変更し、目的物質の適温、適圧に合わせた新たな条件設定により、第2あるいは第3の目的物質を特定抽出することができる。

③. 二酸化炭素超臨界流体は、溶解性が高く目的物質の抽出除去性に優れているがエタノールを混合させること

により特定物質の抽出除去性を更に高める。

④二酸化炭素は臨界超過条件下に於いても反応性がなく、ラテックスゴム製品やラテックスゴム原料を変質させることがない。

【0006】

【発明の効果】本発明は、天然ゴムラテックス中に含まれる水溶性アレルギー蛋白質を、超臨界流体の高溶解性を利用して、溶解抽出したり、溶解性を更に高めるため超界超過条件下にエタノールを圧入充填して、予め定められた時間、抽出処理を継続するから、ポーラスなゴム体の中のアレルギー物質や臭物質を有効に抽出除去する方法を提供するものであり、低アレルギー蛋白、低臭のラテックスゴム製品や、ラテックスゴム原料の脱臭、脱蛋白加工が容易で製品や原料の入手が容易となる。また、超臨界処理後、大気圧中に取り出されると、二酸化*

*炭素は勿論、エタノールも蒸発して、乾燥が自動的に完結するから、パウダー散布を必要とせず加工工程の簡略化が図られる。本発明による、ラテックス製品や、ラテックス原料の処理により、各種のラテックスゴム製品のアレルギー蛋白量や臭物質が低減され、アレルギー蛋白に暴露されることが極めて少なくなって、ラテックスアレルギー患者の急増を抑制することができるばかりでなく、実用時の悪臭除去が図られる。臨界超過条件下でコンドームの脱臭処理を実施した1例を以下に示す。超臨界処理前と超臨界処理後の第1臭物質と第2臭物質の残留状況を図-1及び図-2に示す。また、試料から蛋白質を溶出させ吸光分析を行った試験結果を表1に示す。

【0007】

【表1】

- 1) ① (脱臭未処理品)
- 2) ② (脱臭処理後品)

試験概要

検体を約1cm×1cmに切断したものを試料とし、リン酸緩衝液を用いて試料から脱蛋白を溶出させ、吸光光度法により定量した。

試験結果

試料から溶出した蛋白質の測量結果

検体	定量値(試料1g当たり)
①	433μg
②	211μg

【0008】

【実施例】図3、4は超臨界二酸化炭素抽出フローを示すものである。以下に図3にもとづいて、抽出フローを説明することとする。なお、二酸化炭素の臨界点は圧力:75.3キログラム/平方センチメートル、温度:31.1℃である。

【0009】

【第1実施例】ラテックスゴム製品から、アレルギー蛋白や臭気物質を溶解抽出除去するものである。フロー図を図3に示す。溶媒となる液化二酸化炭素は液体二酸化炭素ポンプ1から開閉バルブ2の開弁により供給されて、高圧液化二酸化炭素ポンプ3により臨界圧力又はそれ以上に昇圧される。昇圧された液化二酸化炭素は開閉バルブ5を経由して熱交換器4により、設定温度に昇温されて、高圧抽出槽6に貯えられる。予め高圧抽出槽6内に投入されているラテックスゴム製品(図示せず)、

例えばコンドームは、溶媒二酸化炭素の臨界超過条件下的予め設定されている第1の適圧、適温度にさらされて、高い浸透性、拡散性、および、気液に比較して動粘性が小さい超臨界流体の作用により、先ず第1目的物質であるアレルギー蛋白物質が抽出される。そして開閉バルブ5が閉弁される。高圧抽出槽内で目的物質を溶解抽出した超臨界流体は、調節バルブ7の開弁により分離槽8に移動後、調節バルブ7は閉弁される。再び開閉バルブ5が開弁されたのち、液化二酸化炭素が高圧液化二酸化炭素ポンプ3により、新たに設定された第2臨界超過条件になるように、高圧液化二酸化炭素ポンプ3の制御機能に予め設定記憶された圧力、および熱交換機4の制御機能に予め設定記憶されている温度になるように、高圧二酸化炭素ポンプ3や熱交換器4によって運転調整されて高圧抽出槽6内へ第2超臨界流体が補充される。第50 2の超臨界抽出条件下で前記の抽出槽6内は、予め設定

された時間超臨界流体中にさらされて、ラテックス製品から第2目的物質である臭物質の抽出処理が開始される。また、分離槽8へ第1抽出物質を溶解、抽出した超臨界流体が移動した後に、調節バルブ7は閉弁される。そして開閉バルブ9が開弁されると、液化二酸化炭素が放出されて分離槽8内は徐々に減圧され、抽出物質が分離槽8内にエタノールと共に遊離され、大気圧まで減圧される。そして、開閉バルブ10から、エタノールや第1抽出物質であるアレルギー蛋白が除去される。高圧抽出槽6内に第2抽出物質抽出のために導入された超臨界流体は、予め設定された圧力、温度下で、予め設定された時間第2抽出物質が溶解、抽出される。設定された時間経過後調節バルブ7が開弁されて分離槽8に第2目的物質を溶解、抽出した超臨界流体が移動し、調節バルブ7が閉弁された後に開閉バルブ9が開弁されて、やがて大気圧まで減圧され、第2抽出物質の臭物質が開閉バルブ10の開弁により除去された後に開閉バルブ10は閉弁され抽出工程は終了する。開閉バルブ5が閉弁された後に調節バルブ11が開弁されて、高圧抽出槽6内が大気圧に減圧されて、高圧抽出槽6の開閉扉12が開放され、内部に投入されていたラテックスゴム製品（コンドーム）が取り出される。この時、液化炭酸ガスは完全に気化して乾燥しているが、残留エタノールが存在するときでもやがて自然乾燥し、乾燥は完了する。上記のプロセスで述べられたように、第1及び第2の抽出物の最も抽出されやすい圧力および温度下でそれぞれ設定された時間、超臨界流体にさらされて第1目的物質、例えばアレルギー物質や、第2目的物質、例えば臭気物質が順次抽出されて、第1バッチのラテックスゴム製品の各目的物質の抽出が終了する。第2バッチのラテックスゴム製品、例えばコンドームの適量が高圧抽出槽6に投入されて、第2バッチの抽出処理工程が開始される。上記の処理が順次繰り返される。高圧抽出槽6を減圧する場合には減圧速度が所定の速度を超えないように調節バルブ7又は調節バルブ11の調節ツマミが調節されていて、大気圧に戻されるからゴム製品中に、侵入している、超臨界流体や、液化炭酸ガスなどが急に減圧膨張され、ゴム内部に発泡を残したり、発泡の破損傷を残すことはない。

【0010】

【第2実施例】ラテックスゴム原料から水溶性の目的物質を超臨界流体中に溶解抽出除去するものである。フロー図を図-4に示す。溶媒となる液化二酸化炭素は、液化二酸化炭素ポンベ31から開閉バルブ32の開弁により供給されて、高圧液化二酸化炭素ポンプ33により、予め設定された臨界圧力、または臨界圧力以上に昇圧されて、開閉バルブ35の開弁により、熱交換器34を経由して予め設定された温度に昇温されて高圧抽出槽36に送入、貯えられて予め設定された臨界超過状態に保持される。一方添加剤タンク50にはラテックスアレルギー

一蛋白や臭蛋白を分解する分解酵素、界面活性剤、エタノールおよび／または、水等が適量投入されている。更に添加剤タンク50にラテックス原料が投入混合蓄積され、前記高圧抽出槽36内に貯えられている超臨界流体と、ほぼ同温度に保持されている。添加剤開閉バルブ62が開弁され、添加剤高圧ポンプ61が運転されると添加剤タンク50内の混合溶液（ラテックス原料、蛋白質分解酵素、界面活性剤、エタノールおよび／または、水など）が高圧抽出槽36内に添加剤高圧ポンプ61により圧入されて超臨界流体と混合され、アレルギー蛋白や、臭蛋白が蛋白質分解酵素の作用により分解され、超臨界流体中に溶解抽出される。予め設定された時間が経過すると、調節バルブ37が開弁され、アレルギー蛋白や臭蛋白を溶解している超臨界流体が、分離槽38に移動し、調節バルブ37は閉弁される。その後開閉バルブ39が開弁されると、分離槽38内の二酸化炭素が大気中に放出されて、分離槽38内は大気圧に戻り、開閉バルブ39が閉弁される。分離槽38内に蓄積したアレルギー物質や臭物質、エタノール／または水が、開閉バルブ40から排出除去される。高圧抽出槽36内に残ったラテックスは開閉バルブ41の所定の減圧速度以下の減圧スピードで減圧されて大気圧に戻る。アレルギー蛋白や臭蛋白が抽出除去された精製ラテックスは、高圧抽出槽36の高圧抽出槽開閉扉42が開放されて取り出され、低アレルギー製品および、低臭ラテックスゴム原料として製品形成加工工程にまわされて、脱アレルギー及び脱臭ラテックスゴム製品が生産される。

【図面の簡単な説明】

【図1】ラテックスゴム製品（コンドーム）2種類の臭物質に関する超臨界処理前のガスクロマトグラム。
 【図2】ラテックスゴム製品（コンドーム）2種類の臭物質に関する超臨界処理後のガスクロマトグラム。
 【図3】二酸化炭素超臨界流体による、ラテックス製品の臭、アレルギー物質抽出フロー。
 【図4】二酸化炭素超臨界流体による、ラテックス原料の臭、アレルギー物質抽出フロー。

【符号の説明】

- | | |
|----|--------------|
| 1 | 液化二酸化炭素ポンベ |
| 2 | 開閉バルブ |
| 3 | 高圧液化二酸化炭素ポンプ |
| 4 | 熱交換器 |
| 5 | 開閉バルブ |
| 6 | 高圧抽出槽 |
| 7 | 調節バルブ |
| 8 | 分離槽 |
| 9 | 開閉バルブ |
| 10 | 開閉バルブ |
| 11 | 調節バルブ |
| 12 | 高圧抽出槽開閉扉 |
| 13 | 開閉バルブ |

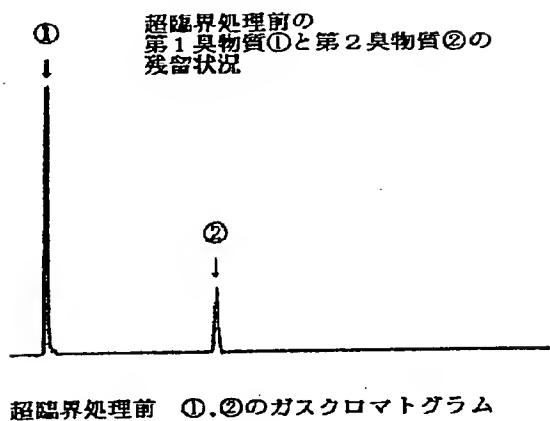
9

- 3 1 液化二酸化炭素ポンベ
 3 2 開閉バルブ
 3 3 高圧液化二酸化炭素ポンプ
 3 4 热交換器
 3 5 開閉バルブ
 3 6 高圧抽出槽
 3 7 調節バルブ
 3 8 分離槽
 3 9 開閉バルブ

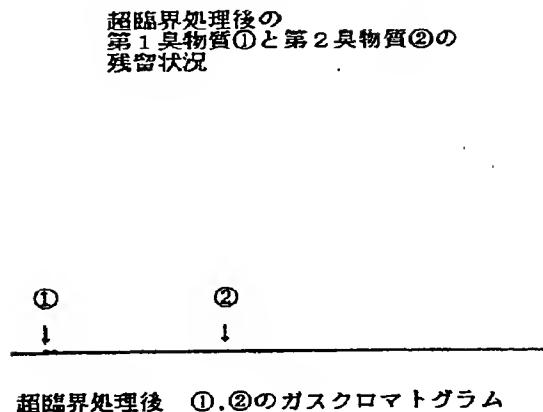
10

- 4 0 開閉バルブ
 4 1 調節バルブ
 4 2 高圧抽出槽開閉扉
 4 3 開閉バルブ
 5 0 添加剤タンク
 6 1 添加剤高圧ポンプ
 6 2 添加剤バルブ
 6 3 添加剤バルブ
 6 4 開閉バルブ

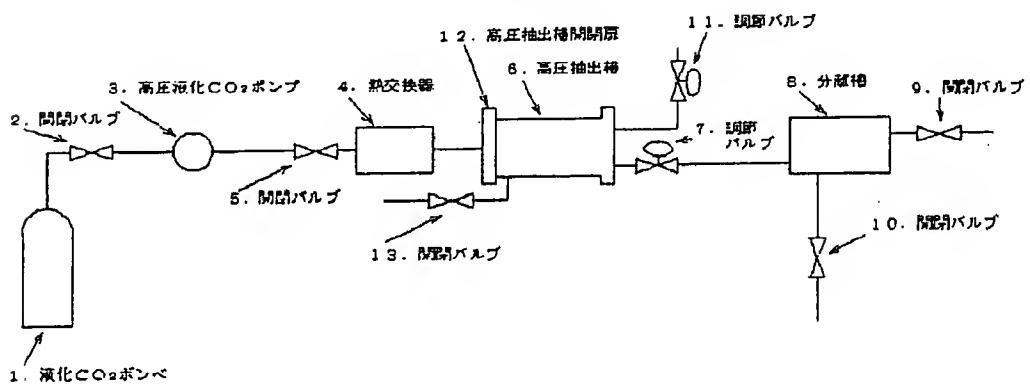
【図1】



【図2】



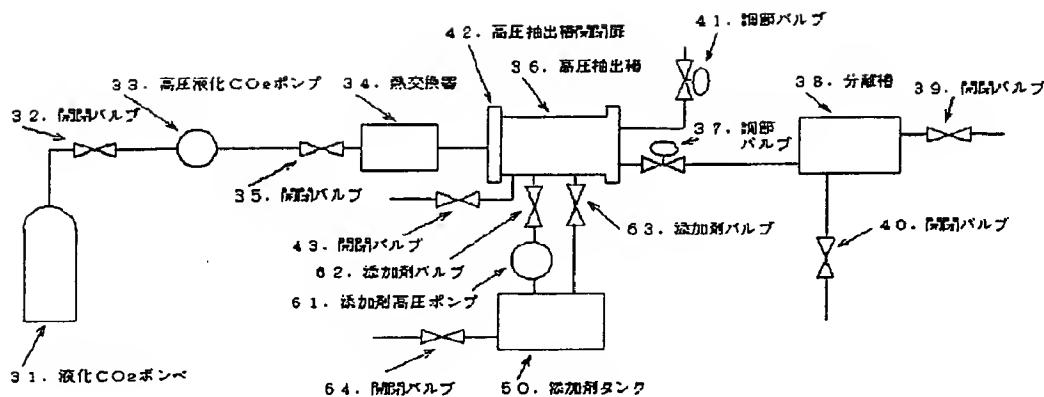
【図3】



BEST AVAILABLE COPY

Copied from 10591231 on 08/24/2008

【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 西平 良子
 大阪市中央区糸屋町2丁目4番6号 ジェ
 クス株式会社内

Fターム(参考) 4D056 AB11 AB20 AC24 BA16 CA01
 CA03 CA13 CA21 CA22 CA26
 CA31 CA39 DA06

BEST AVAILABLE COPY